第27卷 第1期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.1
2015年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2015

专题介绍

改进型TiO_2光生阴极保护研究进展

张 亮[1,2] 孙好芬[1] 王秀通[2] 刘 依[3] 李 红[2] 侯保荣[2]

1. 青岛理工大学环境与市政工程学院 青岛 266033;
2. 中国科学院海洋研究所 国家海洋腐蚀防护工程技术研究中心 青岛 266071;
3. 青岛科技大学环境与安全工程学院 青岛 266042

摘要: 概述了TiO_2在腐蚀电化学中的应用以及在光生阴极保护方面的最新成果。分析了TiO_2的不同制备方法和各自的特点。介绍了光生阴极保护实验的主要测试方法。列举了TiO_2掺杂金属、非金属以及金属半导体在光生阴极保护领域的实验进展，并探讨了改性对TiO_2光电转化性能的影响。展望了改进型TiO_2在金属腐蚀防护领域的应用前景。

关键词: 腐蚀 光生阴极保护 TiO_2 电化学

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)01-0099-04

1 概述

据不完全统计，全世界每年由于金属腐蚀而无法正常使用的材料和设备约占金属年产量的四分之一到三分之一，严重阻碍了国民经济建设[1]。金属的腐蚀一般可分为化学腐蚀、生物化学腐蚀和电化学腐蚀。其中电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀形式[2]。金属电化学腐蚀是指金属与电解质之间出现电位差而形成腐蚀原电池，由于金属的电极电位低于电解质的电极电位，从而使得金属作为阳极不断的遭受腐蚀。现阶段，延缓电化学腐蚀的常见方法主要有改变金属的组成成分，改善金属所在环境以及进行腐蚀保护等等。其中，阴极保护是比较常用的外防护手段，传统的阴极保护分为外加电流保护和牺牲阳极保护，这两种方法通过外加电势将被保护金属的腐蚀电位降低，以减缓腐蚀的速度[3-5]。因为需要外接的直流电源或电位较负的金属材料作为阳极，因此造成了能源与资源的极大浪费，近年来，随着光电材料技术的不断发展，一些具有光电性能的材料开始应用于阴极保护领域，进而衍生出一种新型阴极保护手段—光生阴极保护。光生阴极保护是在光照的条件下，当光子的能量高于半导体带隙能时，半导体价带电子会激发至导带，形成高活性的光生电子-空穴对，所产生的电子向电势较低的被保护金属移动，使得金属表面的电势降低，产生光生电位，这种负移会使电位显著低于金属的自然腐蚀电位，从而起到阴极保护效果。TiO_2是一种较为常见的光电材料，具有良好的光催化、光敏化等特点，已成为一种极具发展前景的材料，被广泛用于空气净化、废水处理、太阳能电池、气敏传感器等领域[6-9]。目前其在金属腐蚀控制方面的价值也逐渐引起了国内外学者的广泛关注。然而，TiO_2属于宽禁带半导体化合物，一般情况下只能吸收波长小于387 nm的紫外光，另一方面，TiO_2受光激发后，电子空穴对存在时间短，光转化效率较低。通过对TiO_2进行改性，降低其禁带宽度以及减缓电子空穴对的复合时间，使得TiO_2应用于光生阴极保护成为可能。本文主要阐述了TiO_2不同的制备方法以及不同方法的特点，介绍了TiO_2掺杂不同物质对其光生阴极保护的效果与影响。

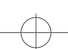
定稿日期: 2014-03-22
基金项目: 国际科技合作项目 (2010DFR50860) 和国家科技支撑计划项目 (2012BAB15B01) 资助
作者简介: 张亮，男，1989年生，硕士生
通讯作者: 孙好芬，E-mail: fyqfyx@163.com，研究方向为环境新材料; 王秀通，E-mail: wangxiutong@sina.com，研究方向为海洋腐蚀防护与光生阳极保护技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.086

2 TiO_2纳米材料的制备

TiO_2基体的制备对于其后续的掺杂有着重要的影响，是其光电性能的研究基础，因此制备性能良好的TiO_2基体非常重要。TiO_2的制备方法非常多，目前较为常用的TiO_2制备方法包括溶胶凝胶法、阳极氧化法和水热法。

2.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是最为广泛的一种制备纳米TiO_2的方法。Venkatachalam等[10]将异丙醇钛盐在0 ℃温度下用冰醋酸水解，加入水剧烈搅拌1 h，然后超声30 min，再搅拌5 h直到形成TiO_2溶胶，将溶胶放置烘箱中进行缩聚最后得到凝胶，干燥后碾碎成粉



末，在马弗炉中煅烧5 h，最后得到纳米TiO_2粒子。Zhang等[11]采用钛酸四丁酯作为前驱体，得到平均孔径为8.65 nm的多孔球形纳米TiO_2。卢帆等[12]在研究酸对TiO_2制备影响的实验中，用乙二醇与钛酸正丁酯螯合物作为前驱物，在丙酮溶液中分别加入盐酸，醋酸，硝酸做催化剂，控制酸的浓度，成功制成不同形态的TiO_2纳米粒子。韩一丹等[13]利用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼 ([C_4MIM]BF_4) 对溶胶凝胶法进行修饰，得到颗粒尺寸在20 nm左右，具有大比表面且孔径规律的介孔TiO_2。加入离子液体所制作的TiO_2相比一般溶胶凝胶法热稳定性能有明显提高，并且具有较好的光催化活性。

溶胶凝胶法所制得的TiO_2成分准确并易于掺杂，反应易控制，设备简单，易操作，且重现性较好。但该方法形成的溶胶凝胶颗粒尺寸和晶体形状比较难控制，从而影响样品的性能。

2.2 阳极氧化法

阳极氧化法一般是将Ti片作为阳极，惰性材料作为阴极，在一定的电压下发生电解作用，使金属Ti片表面氧化，从而诱导TiO_2纳米粒子的生成。叶芸等[14]利用阳极氧化的方法，以HF为电解液，以Ti片为阳极，石墨为阴极，在20 ℃恒电压10 V条件下反应2 h，得到有序的TiO_2纳米管阵列。刘素琴等[15]研究混合电解液和二次阳极氧化对TiO_2的形貌影响，采用一定浓度的NaF、Na_2SO_4和H_2SO_4混合溶液作为电解液，利用逐步升压的方法将电压升至20 V并保持磁力搅拌2 h。然后进行一次氧化和二次氧化比较实验。通过分析得出：利用此混合溶液做电解液使得TiO_2纳米膜排列更加有序且孔径更加均匀；利用二次氧化法所得到的TiO_2纳米管具有更好的形貌。武朋飞等[16]发现，分别用不同种类的电解液进行实验，在60 ℃下用不同的电压电解进行阳极氧化，所制备的TiO_2纳米管的形貌与光催化性能都有较大的差异。说明电解液的种类与浓度、氧化电压的高低都会对实验结果产生影响，其中，氧化电压的大小决定了TiO_2纳米薄膜的厚度；TiO_2的光电性能则与阳极氧化中所用的电解液有密切关系。

阳极氧化法所得的TiO_2纳米管的排列形式高度有序且分布均匀。由于纳米管在Ti板表面形成，因而使其与基体结合牢固稳定，具有较好的应用前景。

2.3 水热法

水热法是在密封的压力容器中，以水溶液为溶剂，在高温高压的环境下，TiO_2与碱性或酸性溶液进行混合，在高温高压共同作用下，重新形成TiO_2纳米结构。上世纪90年代，Kasuga等[17]最先用水热法制备了TiO_2纳米管。此法一般以$TiCl_4$或有机钛作为钛源，先用碱性水热后，再用酸性处理，即可得到TiO_2纳米管。马治国等[18]通过改变反应时间、pH值及Ti^{4+}的浓度等来研究反应条件对TiO_2纳米颗粒形貌的影响。通过分析实验结果得出，不同的pH值会得到不同形貌的TiO_2晶体。在一定温度下，随着温度的升高，晶形会更加规整。随着Ti^{4+}浓度的增加，晶体尺寸也会增加。当反应时间小于12 h，纳米颗粒尺寸会随时间的加长而变长，当超过12 h后，其长度基本不发生变化。张青红等[19]研究TiO_2纳米晶粒与颗粒尺寸对TiO_2纳米管形貌的影响，用不同晶粒的TiO_2粉体作为实验对象，放置于碱性高压釜中反应，处理完后得到不同形貌的TiO_2纳米管，并得出金红石相的TiO_2晶粒更有利于形成稳定的纳米管。朱地等[20]用$Ti(SO_4)_2$作为前驱体，通过NaOH和H_2SO_4来调节pH值，将得到纳米TiO_2样品采用多影响因素进行分析，根据正交实验原则得出影响TiO_2晶体尺寸的大小关系，反应物起始浓度起到最关键的因素，其次是温度的影响，时间对晶粒尺寸影响最小。其中起始浓度还要根据pH值的变化而变化，所以要想得到较准确的晶粒尺寸，体系的酸碱性也是关键因素。

此法对条件要求较高，设备复杂，需要较长的反应时间，且生成的纳米管的形貌与前两种方法相比不易控制，但由于在高温高压作用下直接析出TiO_2，形成的晶体颗粒比较均匀，便于控制，而且水热法制备的样品不需煅烧，对样本的污染性小。

3 光生阴极保护测试技术

3.1 TiO_2形貌测试

TiO_2及其掺杂物的形貌结构常用分析手段主要有扫描电镜 (SEM) 及X射线衍射 (XRD)。其他结构表征测试还有Raman光谱表征，X射线光电子能谱测量 (XPS)，紫外-可见分光光度光谱法等等。

3.2 电化学测试

采用光电化学技术测试与金属偶联的纳米半导体膜电极在光照射下的光电化学性能。多数光电化学实验由腐蚀电解池和光生电解池两部分组成，通过盐桥实现两池联用。其中腐蚀电解池采用传统的三电极电解池系统，参比电极选用饱和甘汞电极，辅助电极一般用Pt电极，工作电极为被保护材料。在光源的选择上，由于TiO_2自身性能的影响，光生阴极保护实验中一般采用紫外光作为光源。现阶段，通过改性TiO_2使其吸收可见光成为研究热点。对材料进行电化学测试的主要参数有开路电位 (OCP)，阻抗谱 (EIS) 和极化曲线等。

3.3 实验对象

目前，在光生阴极保护领域不锈钢是最主要的研究对象，由于其自然腐蚀电位较高，故引入光电材料后会发生明显的保护作用。而碳钢与不锈钢相比，具有较强的活性，碳钢基体本身的氧化对光电材料也有较大的影响，但由于实用价值较强，碳钢也逐渐成为研究的热点。另外，常见的被保护体材料还有Cu，Al等。

4 改性 TiO_2 光生阴极保护性能

4.1 TiO_2 光生阴极保护

早期运用纯 TiO_2 进行光生阴极保护实验，由于 TiO_2 材料本身性能所限，其保护效果不是很理想。李洪义等[21]通过液相沉积法制出 TiO_2 薄膜采用304不锈钢进行光电实验，发现OCP降幅为100 mV左右。李静等[22]利用阳极氧化法所得 TiO_2 纳米管，研究其对316L不锈钢的保护性能，开光前，316L不锈钢自然腐蚀电位为-0.14 V左右，开光后，其光生电极电位在-0.28~-0.29 V左右，达到阴极保护作用。Shen等[23]采用溶胶凝胶和水热处理，使得 TiO_2 性能得到大幅提高，316L不锈钢自然腐蚀电位在光照下从-0.14降至-0.4 V左右。起到较好的保护效果。漆海清等[24]利用阳极氧化法在质量分数为0.5%的 NH_4F 与1.0 mol/L $(NH_4)_2SO_4$，质量分数为0.5%的HF两种不同的溶液进行实验，发现使用HF溶液的效果明显好于前者。

4.2 金属离子掺杂

利用金属离子掺杂，使 TiO_2 得以改性，从而改善 TiO_2 的光催化性能。某些金属离子经过掺杂可代替 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 的位置，这种替代可显著改善其光催化性能。李静等[25]将 $FeSO_4$ 置于不同的电解液中，利用阳极氧化法进行 TiO_2 铁掺杂，采用316L的不锈钢片为研究电极，Pt为对电极，以掺杂的 TiO_2 为阳极。用紫外光照射，发现不锈钢能受到较好的光生阴极保护，光生电位在-0.28~-0.30 V之间，低于自然腐蚀电位，说明Fe掺杂 TiO_2 能起到保护不锈钢的作用。林成钢等[26]用浸渍法将 TiO_2 放在不同浓度的醋酸钴溶液中长达20 h，取出后，干燥，煅烧，用掺杂 Co^{2+} 的 TiO_2 纳米管作为光生阳极，403不锈钢作为研究电极，开光后，不锈钢自然腐蚀电位从50下降至-180 mV左右。说明 Co^{2+} 掺杂的 TiO_2 对403不锈钢有阴极保护作用，并认为 Co^{2+} 在 TiO_2 晶格中与氧结合形成窄禁带半导体CoO，更有利于形成较窄的中间能级，增强 TiO_2 对光的吸收。洪海霞等[27]用溶胶凝胶法以钛酸四丁酯作为前驱体，另外制得银离子 TiO_2 溶胶，用浸渍法得到Ag掺杂 TiO_2 薄膜，该薄膜在紫外光下照射，受保护的304不锈钢电极电位从-0.08降至-0.4 V，关闭光源后，电位回升到初始值，证明了Ag掺杂 TiO_2 具有光生阴极保护效果。根据结构表征测试，推测Ag在 TiO_2 中主要以纳米团簇的形式存在，这种形态抑制晶体的生长，导致晶体出现大量缺陷，而这种缺陷恰好成为接纳电子的场所，使得电子与空穴的复合机会大大减小，有效的提高了光催化性能。

4.3 非金属掺杂

非金属掺杂 TiO_2 主要是指非金属元素取代 TiO_2 中的O，由于O的2p轨道与非金属的2p轨道能量相近而易发生杂化，使得 TiO_2 能级发生变化，从而进一步使 TiO_2 禁带宽度变小，增强其光催化性能。常用与 TiO_2 掺杂的非金属有N，C，Cl等。云虹等[28]用钛酸四正丁酯为前驱体，分别用浓硝酸，浓硫酸和浓盐酸，利用溶胶凝胶法制备N掺杂，S掺杂和Cl掺杂改性 TiO_2 薄膜。结果发现，利用N掺杂改性后纳米膜的表面更加均匀致密，从而使其有更加优秀的光电性能。王爱萍等[29]在中性环境下形成溶胶，处理后得到N掺杂 TiO_2 粉末。开光后，不锈钢开路电位降至-0.3 V左右，当关闭光源后，电位又缓慢恢复。由于N掺杂改变了电子的跃迁能级，使得改性后的 TiO_2 仍有电子进行跃迁，从而产生光电流，对不锈钢基体起到有效的保护。Li等[30]利用水热法制备 TiO_2 薄膜，在低温情况下进行 TiO_2 氮掺杂，使其形成花状结晶层。认为花状二次纳米结构可以使 TiO_2 吸收一定量的可见光，提高其光催化性能。王永刚等[31]采用溶胶凝胶旋涂工艺在304不锈钢表面制备了多壁纳米碳管MWCNT/TiO_2 复合薄膜，此复合薄膜与纯 TiO_2 相比，对不锈钢的保护性能显著加强。

4.4 金属半导体掺杂

金属半导体掺杂 TiO_2 使其敏化后，TiO_2 的带隙变宽，吸光范围变广，当光催化发生时，光激发所产生的电子会迁移到 TiO_2 的导带中，而空穴则留在复合材料的价带中，从而使得电子与空穴的复合率大大降低。电子会独立参与氧化还原反应，使得光催化效率提高。沈广霞等[32]利用溶胶凝胶法和浸渍提拉法在316L不锈钢表面制备 TiO_2-V_2O_5 复合夹心式膜。开光时，复合膜光生阴极保护电位从-0.13 V降到-0.44 V。关闭光源数小时后，不锈钢电位慢慢降到初始电位，说明复合后光催化性能得到显著提高，且复合材料还具有一定的存储电子的能力。Hyun-woong等[33]和Ji等[34]的研究发现，将 TiO_2 与 WO_3 掺杂，通过与单一 TiO_2，WO_3 做比较，得出掺杂后的材料远远好于两种单独作用效果的结论。在开光下，

不锈钢腐蚀电位从-0.1 V左右降至-0.5~-0.8 V之间，闭光后，此复合体依旧能在一段时间内发挥保护作用。然后大约14 h后电位逐渐恢复。从而证明WO_3掺杂TiO_2可以大大提高后者的光电催化性能。周民杰等[35]采用溶胶凝胶法分别制备TiO_2和Sb_2O_5溶胶，再用浸渍提拉法制成TiO_2/Sb_2O_5纳米涂层。由于Sb_2O_5的禁带宽度较宽，TiO_2的禁带宽度较窄，当紫外光照射时只有TiO_2产生电子-空穴对，又因为TiO_2的导带与价带都高于Sb_2O_5，这使得TiO_2光生电子向Sb_2O_5的导带上迁移，一部分光生电子经纳米Sb_2O_5中间层注入不锈钢基体表面使其电位降低，而另一部分在中间层发生反应从而达到储存光生电子的功能。由此减少了电子与空穴的复合率，实现了光生与延时的双重保护。

5 展望

具有光电性能的TiO_2光生阴极保护技术开辟了一种绿色环保的防护腐蚀的方法，通过吸收光能来对金属基体起到保护作用，目前已开展了广泛的研究。但由于这种技术在暗态下无法长时间起到保护效果，在工程应用方面还不成熟，故还需要对此深入研究。随着光电技术研究的进一步发展，光生阴极保护技术在金属腐蚀防护领域具有巨大的潜力。

参考文献

[1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

[2] 蔡邦宏, 赖俐超. 防治金属腐蚀的五大对策 [J]. 化学工程师, 2002, 1: 57

[3] 宋曰海, 郭忠诚, 樊爱民等. 牺牲阳极材料的研究现状 [J]. 腐独科学与防护技术, 2004, 16(1): 26

[4] 张万友, 王鑫焱, 郗丽娟等. 阴极保护技术中牺牲阳极材料的研究进展 [J]. 腐独科学与防护技术, 2013, 25(5): 420

[5] 李成杰, 杜敏. 深海钢铁材料的阴极保护技术研究及发展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1): 10

[6] Kim S, Hong S. Kinetic study of photocatalytic degradation of volatile organic compound in air using thin film TiO_2 photo-catalyst [J]. Appl. Catal, 2002, 15B: 305

[7] Oregan B, Gratzel M. A low-cost-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 [J]. Nature, 1991, 353: 737

[8] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electro-chemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. J. Phys. Chem., 1993, 97 (35): 9040

[9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269

[10] Venkatachalam N, Palanichamy M, Murugesan V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO_2: Its photocatalytic performance [J]. Mater. Chem. Phys., 2007, 104: 454

[11] Zhang B L, Chen B S, Shi K Y, et al. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO_2 porous microsphere [J]. Appl. Cataly., 2003, 40B: 253

[12] 卢帆, 陈敏. 溶胶凝胶法制备粒径可控纳米二氧化钛 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2010, 49(5): 593

[13] 韩一丹, 王凯, 徐志坚等. 离子液体修饰溶胶-凝胶法制备介孔二氧化钛 [J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1289

[14] 叶芸, 颜敏, 陈填等. 阳极氧化TiO_2纳米管阵列的制备及场发射性能 [J]. 材料研究学报, 2013, 27(3): 252

[15] 刘素琴, 方东, 李朝建等. 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管及其荧光性质 [J]. 无机化学学报, 2007, 5: 828

[16] 武朋飞, 李谋成, 沈嘉年等. 阳极氧化法制备光电化学防腐蚀二氧化钛薄膜 [J]. 电化学, 2004, 8: 353

[17] Kasuga T, Hiramatsu M, Hdson A, et al. Formation of titanium oxide nanotuba [J]. Langmuir, 1998, 14: 3160

[18] 马治国, 孟朝辉, 李立平. 水热法制备二氧化钛纳米晶体 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(14): 20

[19] 张青红, 高濂, 郑珊等. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管 [J]. 化学学报, 2002, 60(8): 1439

[20] 朱地, 刘冉冉, 李海龙等. 水热法制备不同晶粒尺寸的纳米二氧化钛 [J]. 北京大学学报, 2010, 46(4): 525

[21] 李洪义, 冉津, 王金淑等. 液相沉积法制备TiO_2薄膜及其对304不锈钢的光生阴极防护 [J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(9): 1248

[22] 李静, 云虹, 林昌健. TiO_2纳米管阵列的制备及其对316不锈钢光生阴极保护作用的研究 [J]. 电化学, 2007, 13(4): 367

[23] Shen G X, Chen Y C, Lin C J. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2005, 489: 130

[24] 漆海清, 朱燕峰, 张娟等. TiO_2纳米管阵列膜的制备及对304不锈钢的光生阴极保护效应 [J]. 功能材料, 2012, 9(43): 1147

[25] 李静, 云虹, 林昌健. 铁掺杂TiO_2纳米管阵列对不锈钢的光生阴极保护 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(12): 1886

[26] 林成钢, 林泽泉, 李静等. 钴离子 (Co^{2+}) 掺杂TiO_2纳米管阵列的光生阴极保护行为 [J]. 电化学, 2011, 17(3): 312

[27] 洪海霞. Ag^{+}掺杂TiO_2薄膜在304不锈钢上的制备及其抗海水腐蚀性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010

[28] 云虹, 林昌健, 李静. N, S和Cl改性纳米TiO_2薄膜的光电性能 [J]. 电化学, 2010, 16(4): 411

[29] 王爱萍. 改性纳米二氧化钛薄膜制备及其在模拟海水中光生阴极保护性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010

[30] Li J, Lin C J, Lai Y K, et al. Photogenerated cathodic protection of flower-like, nanostructured, N-doped TiO_2 film on stainless steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 205: 557

[31] 王永刚, 柳伟, 曹立新等. 多壁纳米碳管/TiO_2复合薄膜的制备与光阴极保护性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 487

[32] 沈广霞, 陈艺聪, 林昌健. TiO_2-V_2O_5纳米复合膜的制备及防腐蚀性能 [J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 485

[33] Hyunwoong P, Ayoung B, Tae H J, et al. Photo-chargeable and dischargeable TiO_2 and WO_3 heterojunction electrodes [J]. Appl. Cataly., 2012, 115B: 74

[34] Ji H P, Jong S K, Jong M P. Electrophoretic deposition of nano-ceramics for the photo-generated cathodic corrosion protection of steel substrates [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 236: 172

[35] 周民杰, 曾振欧, 钟理等. 纳米TiO_2/Sb_2O_5涂层的光生阴极保护研究 [J]. 无机材料学报, 2009, 24(3): 525

